

1057/887

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/010719

International filing date: 10 June 2005 (10.06.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-174699
Filing date: 11 June 2004 (11.06.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 29 July 2005 (29.07.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in
compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2004年 6月11日

出 願 番 号

Application Number:

特願2004-174699

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2004-174699

出 願 人

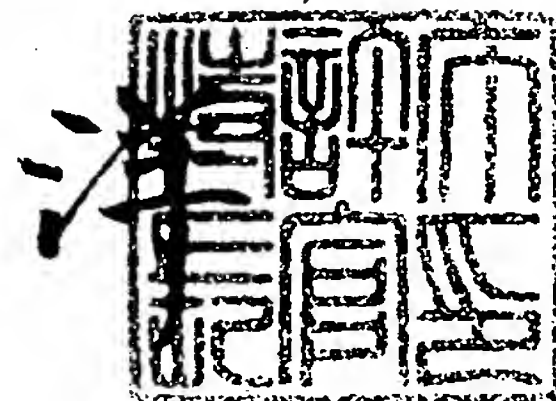
Applicant(s):

日本電信電話株式会社

2005年 7月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	NTTH165069
【提出日】	平成16年 6月11日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	C30B 11/00
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内
【氏名】	香田 拓樹
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内
【氏名】	小林 隆
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内
【氏名】	笹浦 正弘
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内
【氏名】	今井 欽之
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内
【氏名】	藤浦 和夫
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内
【氏名】	栗原 隆
【特許出願人】	
【識別番号】	000004226
【氏名又は名称】	日本電信電話株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100077481
【弁理士】	
【氏名又は名称】	谷 義
【選任した代理人】	
【識別番号】	100088915
【弁理士】	
【氏名又は名称】	阿部 和夫
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	013424
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面
【物件名】	要約書 1
【包括委任状番号】	9701393

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

炉内に保持されたるつぼ内の原料溶液を加熱溶解し、前記つぼの下方より上方に向かって、前記原料溶液を除冷することにより結晶成長させる結晶製造装置において、結晶成長のための固体原料を供給する原料供給装置と、前記つぼの上方に設置され、前記原料供給装置から供給される前記固体原料を溶解し、溶液原料としてつぼに落とさせる反射板とを備えたことを特徴とする結晶製造装置。

【請求項 2】

前記反射板は、上方から下方に向かって狭まるロート形状であり、底部に、前記溶液原料をるつぼに落下させる落下口が設けられていることを特徴とする請求項 1 に記載の結晶製造装置。

【請求項 3】

前記反射板は、ロート形状の内面に、外延から前記落下口に向けて複数の溝を有することを特徴とする請求項 2 に記載の結晶製造装置。

【請求項 4】

前記反射板は、下方に向かって広がるラッパ形状であることを特徴とする請求項 1 に記載の結晶製造装置。

【請求項 5】

前記反射板は、ラッパ形状の外面に、中心から外延に向けて複数の溝を有することを特徴とする請求項 4 に記載の結晶製造装置。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 結晶製造装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、結晶製造装置に関し、より詳細には、垂直ブリッジマン法、垂直温度勾配凝固法などにより、大型で高品質の酸化物結晶を作製するための結晶製造装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、酸化物結晶材料の作製方法として、成長容器内の融液を種結晶から徐々に固化させる水平ブリッジマン法、成長容器を垂直に設置して温度勾配を与え、低温度側に移動させて結晶を固化する垂直ブリッジマン法、成長容器を垂直に固定して温度勾配を変化させて結晶を固化する垂直温度勾配凝固法などが知られている。

【0003】

図1を参照して、従来の垂直ブリッジマン法による結晶材料の作製方法について説明する。るつぼ1内に加熱溶解させた原料溶液2を入れ、一定の温度勾配曲線5を有する結晶作製炉内に保持する。るつぼ1を一定速度で低温度側へ移動させることにより、溶液2を冷却すると、結晶の成長温度に達した結晶3は、種子結晶4と同じ結晶方位を有する結晶に成長する。

【0004】

図2を参照して、従来の垂直温度勾配凝固法による結晶材料の作製方法について説明する。るつぼ1内に加熱溶解させた原料溶液2を入れ、一定の温度勾配曲線5（るつぼ上部の温度がるつぼ下部より高温）を有する結晶作製炉内に保持する。るつぼ1の炉内位置を固定したまま、温度勾配を変化させることにより、るつぼ1の温度を降下させる。図に示したように、温度分布を変えることにより、結晶の成長温度に達した結晶3は、種子結晶4と同じ結晶方位を有する結晶に成長する。

【0005】

【特許文献1】 特開平05-117075号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

図3に、 AB_xC_{1-x} からなる材料の平衡状態図を示す。A、B、Cの3成分からなる結晶材料は、液相線6と固相線7が乖離している物性を有している。従来の垂直ブリッジマン法または垂直温度勾配凝固法を用いて、この結晶材料を作製する場合について説明する。液相線6のa点の溶液組成では固相線7のb点の組成を持つ結晶が成長する。結晶成長の進行に比例して、液相のa点の組成は液相線6に沿ってc点の組成の方向に進むため、成長結晶の組成も固相線7に沿ってd点の組成方向に変化する。

【0007】

従って、作製した結晶は、長さ方向に渡ってb点の組成からd点の組成に徐々に変化する。図3によれば、1本の結晶の長さ方向の組成が、 $AB_{0.8}C_{0.2}$ から $AB_{0.4}C_{0.6}$ まで変化する。成長結晶から所望の組成を有する結晶は、一部分しか得られず、生産性が著しく低いという問題があった。

【0008】

そこで、図4に示すように、結晶成長中に原料供給装置8から原料を追加供給し、組成変化を抑制することが試みられている（例えば、特許文献1参照）。しかしながら、固体原料9をそのままるつぼ1に供給すると、溶液温度が低下して、安定な結晶成長が困難になるという問題があった。また、るつぼ1に原料を溶解させてから供給する原料溶液供給装置の設置は、装置構成が大型化、複雑化し、経済性にも劣るという問題もあった。

【0009】

本発明は、このような問題に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、結晶組成を成長初期から成長後期まで均一にすることができる結晶製造装置を提供することにある。

る。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、このような目的を達成するために、請求項1に記載の発明は、炉内に保持されたるつぼ内の原料溶液を加熱溶解し、前記るつぼの下方より上方に向かって、前記原料溶液を除冷することにより結晶成長させる結晶製造装置において、結晶成長のための固体原料を供給する原料供給装置と、前記るつぼの上方に設置され、前記原料供給装置から供給される前記固体原料を溶解し、溶液原料としてるつぼに落下させる反射板とを備えたことを特徴とする。

【0011】

この構成によれば、結晶成長のための固体原料を、るつぼの上方に設置された反射板によって溶解し、溶液原料としてるつぼに落下させることができる。反射板は、るつぼからの輻射熱、炉内の熱対流により加熱されているので、反射板を加熱するための熱源や装置を必要としない。

【0012】

請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の前記反射板は、上方から下方に向かって狭まるロート形状であり、底部に、前記溶液原料をるつぼに落下させる落下口が設けられていることを特徴とする。

【0013】

請求項3に記載の発明は、請求項2に記載の前記反射板は、ロート形状の内面に、外延から前記落下口に向けて複数の溝を有することを特徴とする。

【0014】

請求項4に記載の発明は、請求項1に記載の前記反射板は、下方に向かって広がるラッパ形状であることを特徴とする。

【0015】

請求項5に記載の発明は、請求項4に記載の前記反射板は、ラッパ形状の外面に、中心から外延に向けて複数の溝を有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0016】

以上説明したように、本発明によれば、結晶成長のための固体原料を、るつぼの上方に設置された反射板によって溶解し、溶液原料としてるつぼに落下させるので、結晶組成を成長初期から成長後期まで均一にすることが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、図面を参照しながら本発明の実施形態について詳細に説明する。本実施形態は、例示であって、本発明の精神を逸脱しない範囲で種々の変更あるいは改良を行いうることは言うまでもない。

【0018】

図5に、本発明の第1の実施形態にかかる酸化物結晶の結晶製造装置を示す。垂直ブリッジマン法により、 $KTa_xNb_{1-x}O_3$ 結晶を作製する場合について示す。結晶製造装置は、原料供給装置18から供給される固体原料19を溶解し、溶液原料21としてるつぼ11に落下させるロート型反射板20を、るつぼ11の上方に設けている。最初に、2インチ径るつぼ11に、 $KTa_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ 原料を1kg充填して、結晶作製炉内に保持する。結晶作製炉内を、温度勾配曲線15（るつぼ上部の温度がるつぼ下部より高温）に示す温度分布となるように昇温し、初期充填原料を溶解する。次に、原料組成で決まる結晶の晶出温度条件にるつぼ位置と、ヒータ温度とを調節する。原料供給装置18に追加充填用の $KTa_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ 原料を900g充填する。

【0019】

次に、るつぼ11を、2mm/日の速度でゆっくり下降させるとともに、原料供給装置18から固体原料19を1.5g/時間の割合で、原料溶解温度に加熱したロート型反射

板 20 に落下させる。原料供給装置 18 の配置は、固体原料 19 がロート型反射板 20 の上に落下するように、ロート型反射板 20 に対して相対的にずらしている。これにより、固体原料 19 は、ロート型反射板 20 の表面を落下しながらゆっくり溶解し、溶液原料 21 となる。溶液原料 21 は、ロート型反射板 20 の溝を通して、るつぼ 11 の中に安定に供給される。

【0020】

ロート型反射板 20 は、例えば、白金からなる。ロート型反射板 20 は、るつぼ 11 からの輻射熱、炉内の熱対流により加熱されているので、ロート型反射板 20 を加熱するための熱源を必要とせずに、固体原料 19 を溶解することができる。このようにして、結晶成長した分だけ原料を溶液原料 21 として供給するので、溶液組成 12 と溶液温度とを常に一定に保つことができる。従って、組成変化のない高均一な成長結晶 13 を安定に成長させることができる。

【0021】

図 6 に、本発明の第 2 の実施形態にかかる酸化物結晶の結晶製造装置を示す。垂直ブリッジマン法により、長尺の $KTa_xNb_{1-x}O_3$ 結晶を作製する場合について示す。結晶製造装置は、原料供給装置 18 から供給される固体原料 19 を溶解し、溶液原料 21 としてるつぼ 11 に落下させるロート型反射板 20 を、るつぼ 11 の上方に設けている。最初に、2 インチ径るつぼ 11 に、 $KTa_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ 原料を 2 kg 充填して、結晶作製炉内に保持する。結晶作製炉内を、温度勾配曲線 15（るつぼ上部の温度がるつぼ下部より高温）に示す温度分布となるように昇温し、初期充填原料を溶解する。次に、原料組成で決まる結晶の晶出温度条件にるつぼ位置と、ヒータ温度とを調節する。原料供給装置 18 に追加充填用 $KTa_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ 原料を 1.8 kg 充填する。

【0022】

次に、つぼ 11 を、2 mm/日の速度でゆっくり下降させるとともに、原料供給装置 18 から固体原料 19 を 1.5 g/日の割合で、原料溶解温度に加熱したロート型反射板 20 に落下させる。原料供給装置 18 の配置は、固体原料 19 がロート型反射板 20 の上に落下するように、ロート型反射板 20 に対して相対的にずらしている。長尺結晶の場合は、結晶成長とともにるつぼ 11 とロート型反射板 20 との距離が長くなる。このため、溶解した溶液原料 21 がるつぼ 11 の中に落下した時に、ミルククラウン状に溶液が飛散する場合がある。そこで、ロート型反射板 20 をるつぼ 11 の下降速度と同じ速度で下降させることにより、るつぼ 11 とロート型反射板 20 の距離を一定に保持する。このようにして、溶液組成 12 の飛散を抑制することができる。

【0023】

これにより、固体原料 19 は、ロート型反射板 20 の表面を落下しながらゆっくり溶解し、溶液原料 21 となる。溶液原料 21 は、ロート型反射板 20 の溝を通して、るつぼ 11 の中に安定に供給される。このようにして、結晶成長した分だけ原料を溶液原料 21 として供給するので、溶液組成 12 と溶液温度とを常に一定に保つことができる。従って、組成変化のない高均一な成長結晶 13 を安定に成長させることができる。

【0024】

図 7 に、本発明の第 3 の実施形態にかかる酸化物結晶の結晶製造装置を示す。垂直ブリッジマン法により、大型の $KTa_xNb_{1-x}O_3$ 結晶を作製する場合について示す。結晶製造装置は、原料供給装置 18 から供給される固体原料 19 を溶解し、溶液原料 21 としてるつぼ 11 に落下させるラッパ型反射板 22 を、るつぼ 11 の上方に設けている。最初に、3 インチ径るつぼ 11 に、 $KTa_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ 原料を 3 kg 充填して、結晶作製炉内に保持する。結晶作製炉内を、温度勾配曲線 15（るつぼ上部の温度がるつぼ下部より高温）に示す温度分布となるように昇温し、初期充填原料を溶解する。次に、原料組成で決まる結晶の晶出温度条件にるつぼ位置と、ヒータ温度とを調節する。原料供給装置 18 に追加充填用の $KTa_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ 原料を 2 kg 充填する。

【0025】

次に、るつぼ 11 を、2 mm/日の速度でゆっくり下降させるとともに、原料供給装置

１８から固体原料１９を３ｇ／日の割合で、原料溶解温度に加熱したラッパ型反射板２２の上に落下させる。これにより、固体原料１９は、ラッパ型反射板２２の表面で落下しながらゆっくり溶解し、溶液原料２１となる。溶液原料２１は、反射板の溝を通して、るつぼ１１の中に安定に供給される。

【００２６】

ラッパ型反射板２２は、例えば、白金からなる。ラッパ型反射板２２は、るつぼ１１からの輻射熱、炉内の熱対流により加熱されているので、ラッパ型反射板２２を加熱するための熱源を必要とせずに、固体原料１９を溶解することができる。このようにして、結晶成長した分だけ原料を溶液原料２１として供給するので、溶液組成１２と溶液温度とを常に一定に保つことができる。従って、組成変化のない高均一な成長結晶１３を安定に成長させることができる。

【００２７】

図８に、本発明の一実施形態にかかるロート型反射板を示す。図５、図６に示した酸化物結晶の作製装置に適用できるロート型反射板２０であり、図８（ａ）は上面図を、図８（ｂ）は横断面図を示す。ロート型反射板２０は、上方から下方に向かって狭まるロート形状であり、底部には、溶液原料２１をるつぼ１１に落下させる落下口３３が設けられている。また、ロートの内側には、放射状に溝３１と、円周上にスパイラル状の溝３２とが形成されている。

【００２８】

原料供給装置１８から落下した粉末状の固体原料１９は、ロート型反射板２０の上で溶解し、溝３１、３２を通して流れ、落下口３３からるつぼ１１に落下する。溝３１、３２の断面形状は、三角、四角、半円を基本とし、原料特性から最適な形状を選択する。本実施形態では幅５ｍｍ、深さ３ｍｍの半円形としている。これにより、固体原料１９を安定に溶解し、溶液原料２１として、るつぼ１１へ供給することができる。

【００２９】

図９に、本発明の一実施形態にかかるラッパ型反射板を示す。図７に示した酸化物結晶の作製装置に適用できるラッパ型反射板２２であり、図９（ａ）は上面図を、図９（ｂ）は横断面図を示す。ラッパ型反射板２２は、下方に向かって広がるラッパ形状であり、中心から外周方向に放射状に溝３１と、円周上にスパイラル状の溝３２とが形成されている。

【００３０】

原料供給装置１８から落下した粉末状の固体原料１９は、ラッパ型反射板２２の上で溶解し、溝３１、３２を通して流れることができる。溝３１、３２の断面形状は、三角、四角、半円を基本とし、原料特性から最適な形状を選択する。本実施形態では幅５ｍｍ、深さ３ｍｍの半円形としている。これにより、固体原料１９を安定に溶解し、溶液原料２１として、るつぼ１１へ供給することができる。

【００３１】

なお、本実施形態は、垂直ブリッジマン法に適用した場合について示したが、垂直温度勾配凝固法にも適用できることは明らかであり、特に説明を要しない。

【図面の簡単な説明】

【００３２】

【図１】従来の垂直ブリッジマン法による結晶材料の作製方法を説明するための図である。

【図２】従来の垂直温度勾配凝固法による結晶材料の作製方法を説明するための図である。

【図３】 AB_xC_{1-x} からなる材料の平衡状態を示す図である。

【図４】結晶成長中に原料を追加供給し、組成変化を抑制する方法を説明するための図である。

【図５】本発明の第１の実施形態にかかる酸化物結晶の結晶製造装置の構成を示す図である。

【図 6】 本発明の第 2 の実施形態にかかる酸化物結晶の結晶製造装置の構成を示す図である。

【図 7】 本発明の第 3 の実施形態にかかる酸化物結晶の結晶製造装置の構成を示す図である。

【図 8】 本発明の一実施形態にかかるロート型反射板を示す図である。

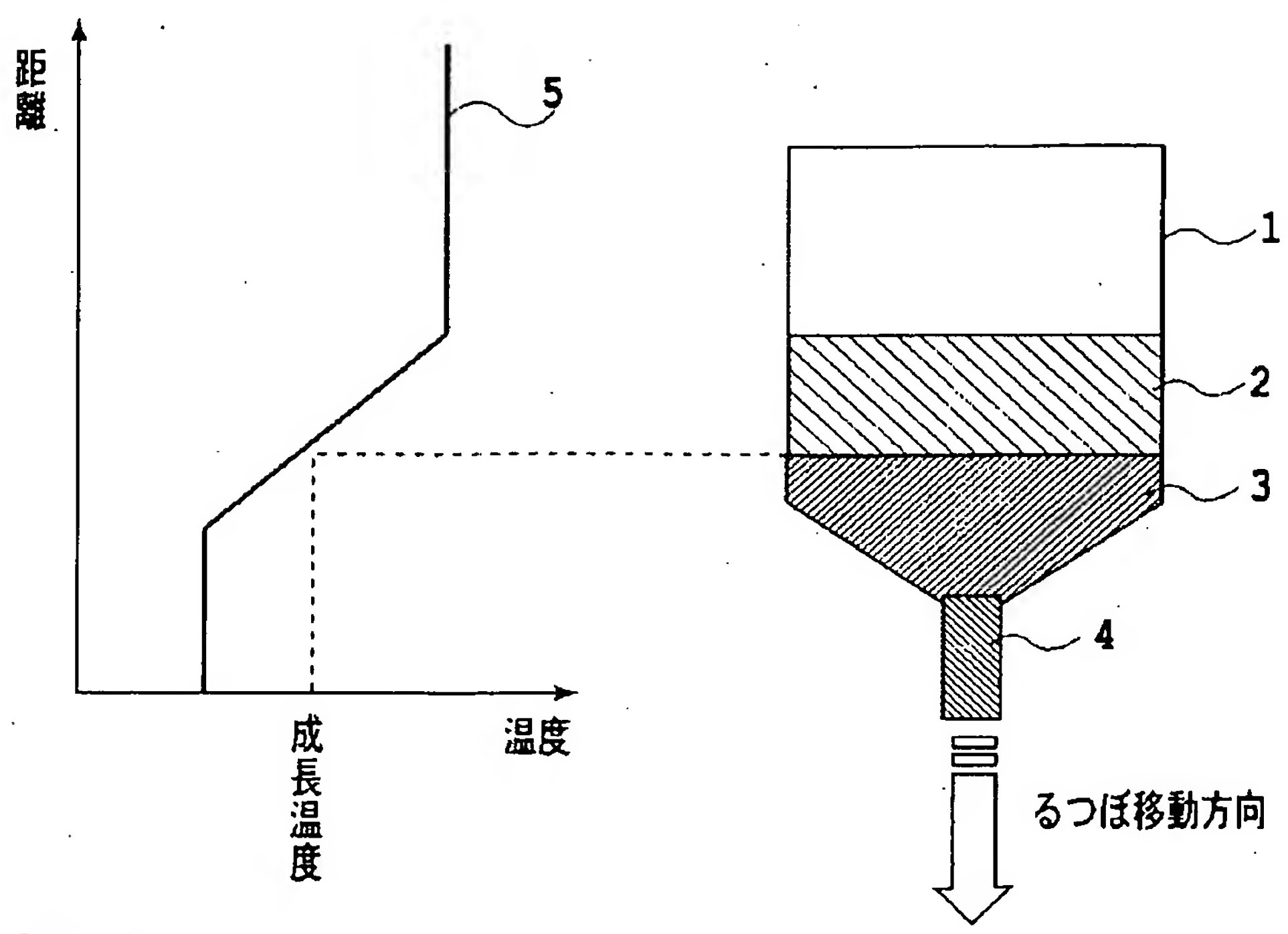
【図 9】 本発明の一実施形態にかかるラッパ型反射板を示す図である。

【符号の説明】

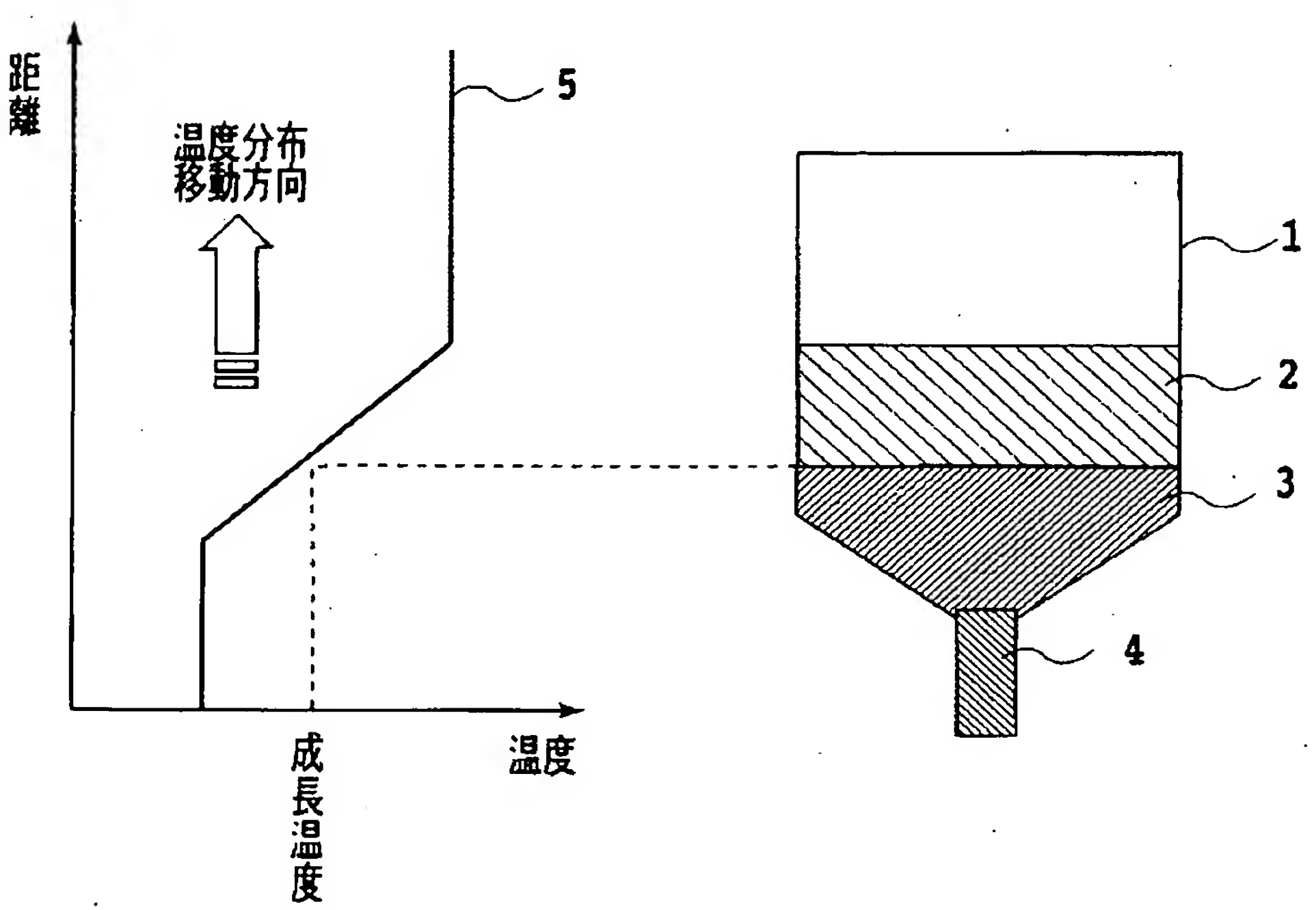
【 0 0 3 3 】

- 1 1 るつぼ
- 1 2 溶液組成
- 1 3 成長結晶
- 1 4 種子結晶
- 1 5 温度勾配曲線
- 1 8 原料供給装置
- 1 9 固体原料
- 2 0 ロート型反射板
- 2 1 溶液原料
- 2 2 ラッパ型反射板

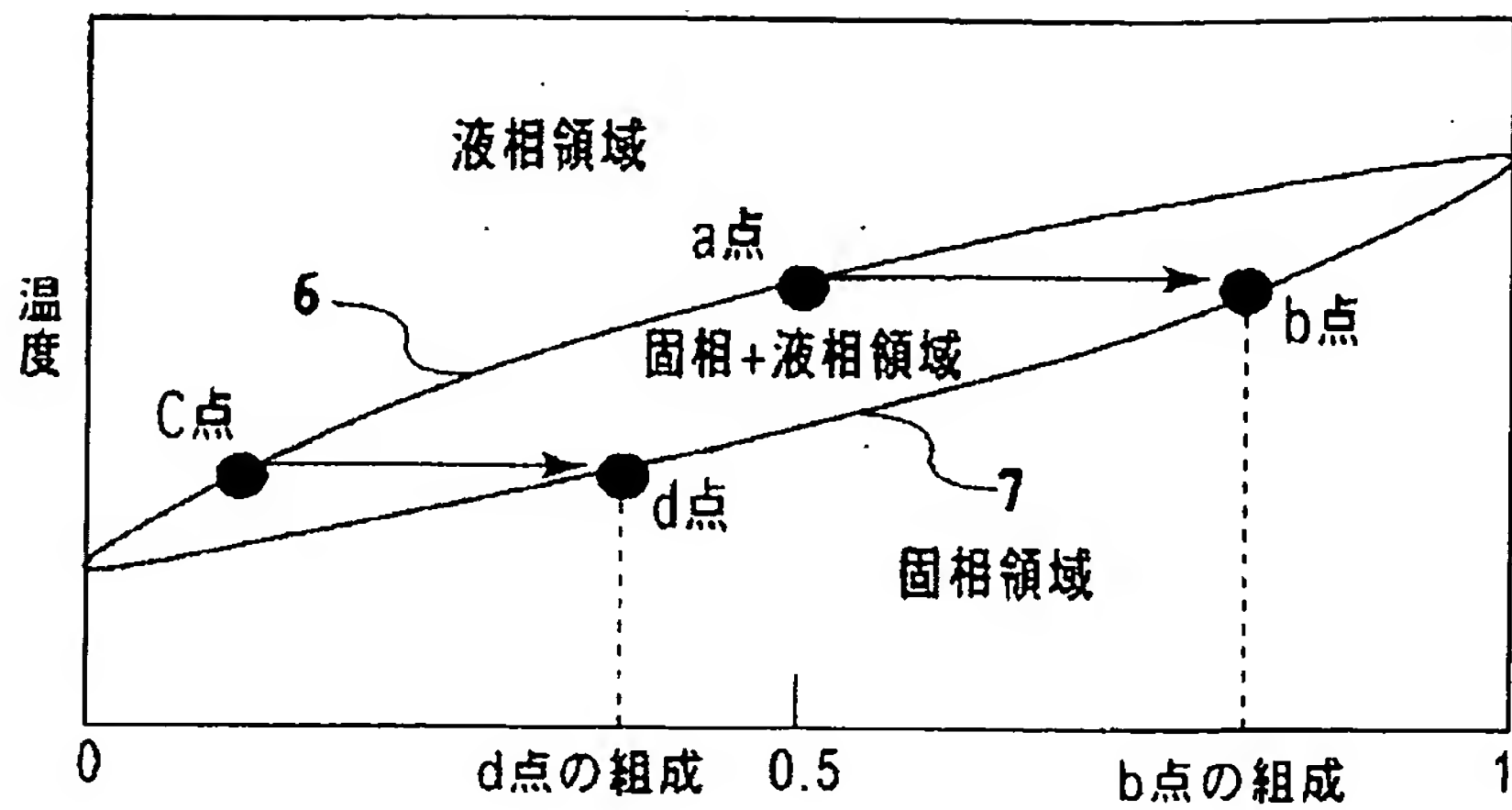
【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】

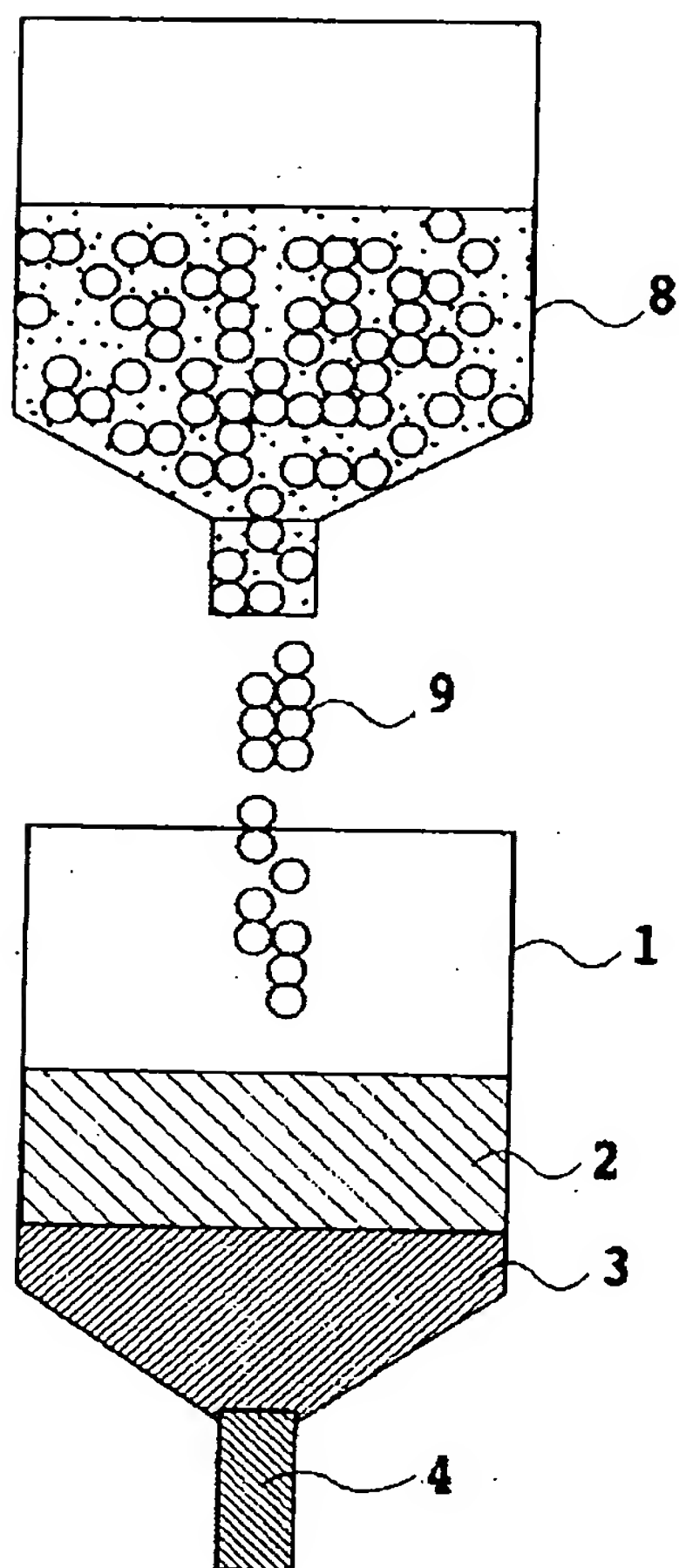


【図 3】

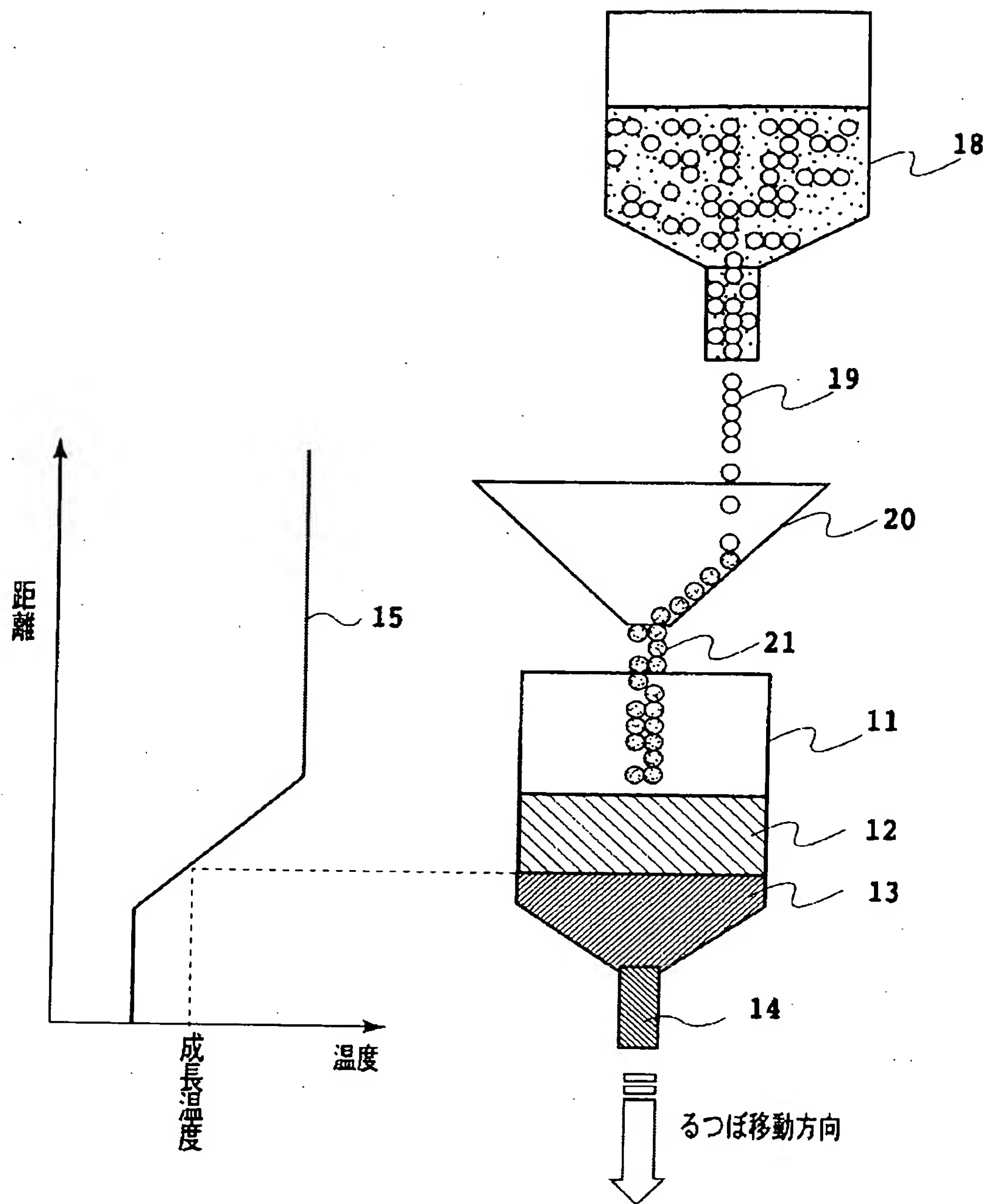


組織 $ABxC_{1-x}$ における x の値

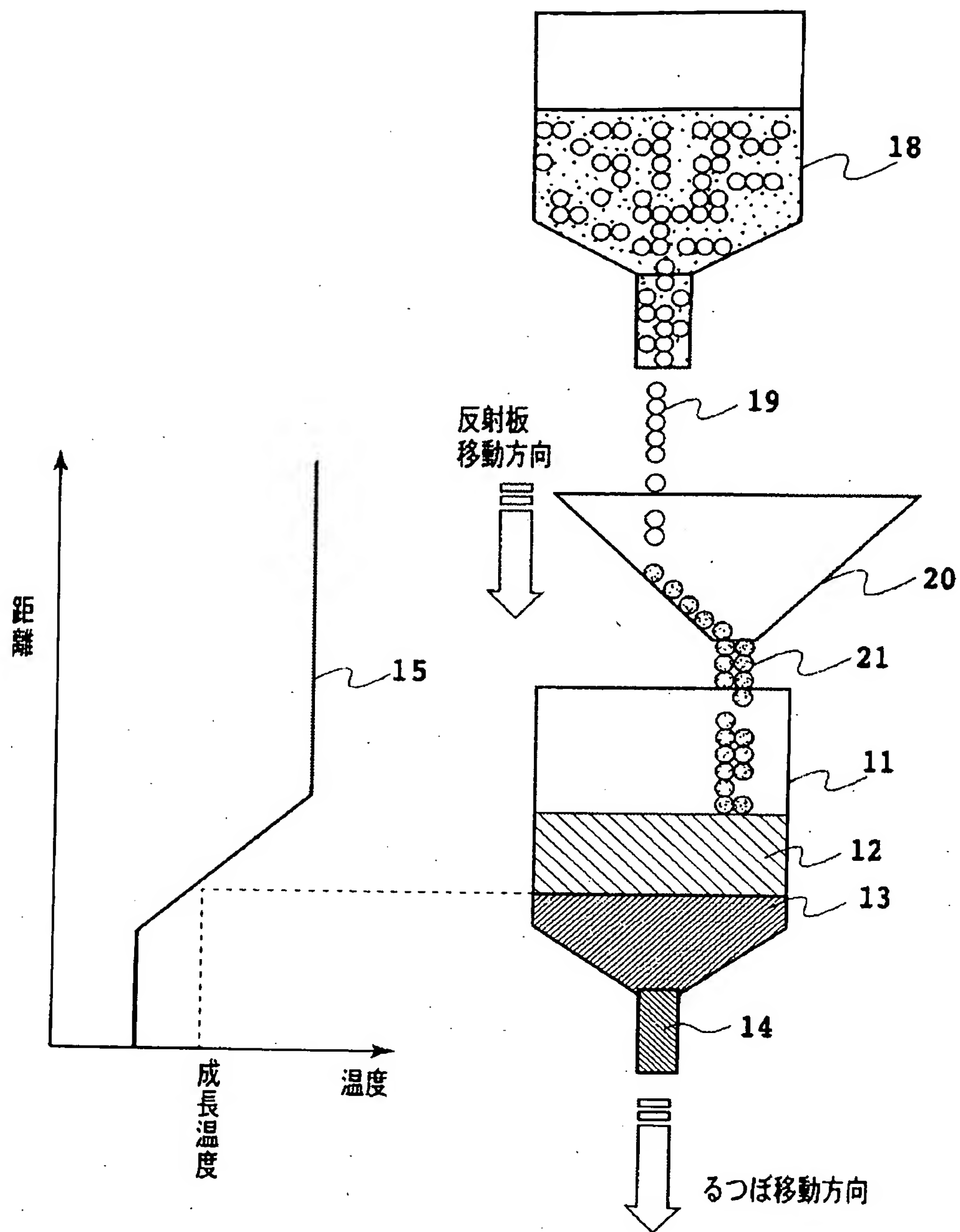
【図 4】



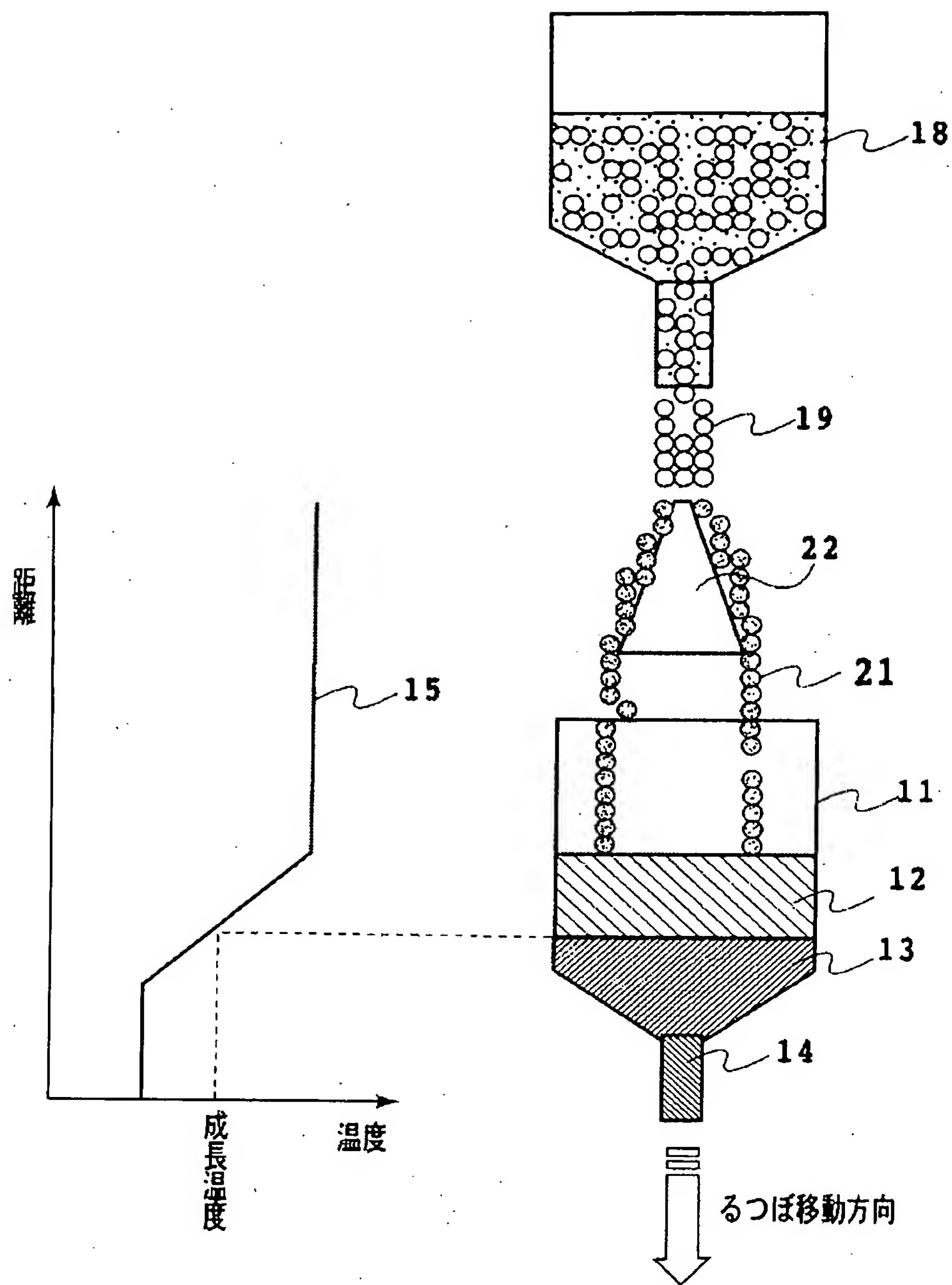
【図5】



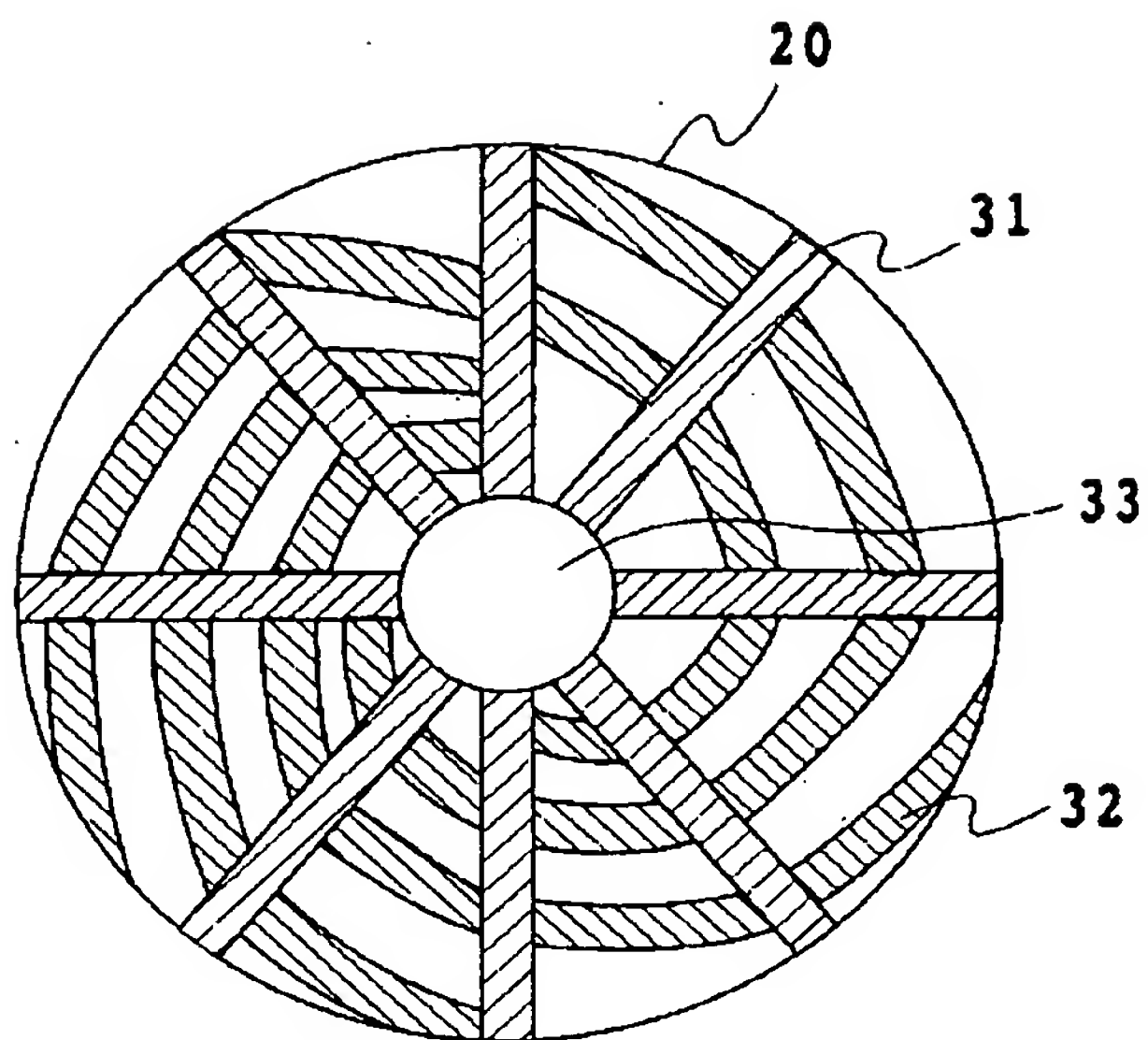
【図 6】



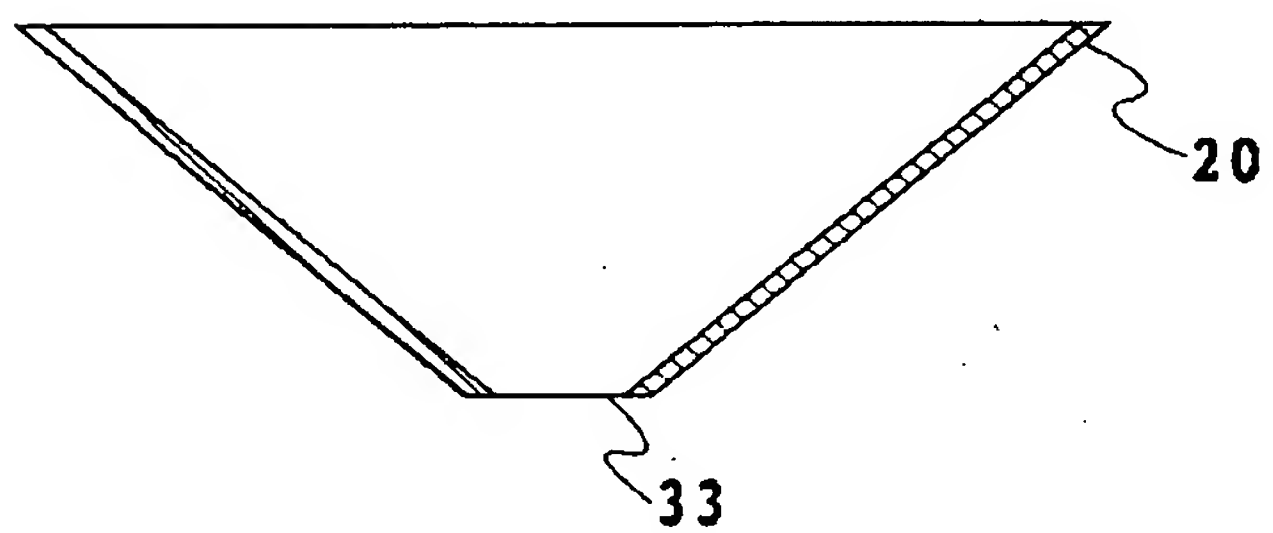
【図 7】



【 図 8 】

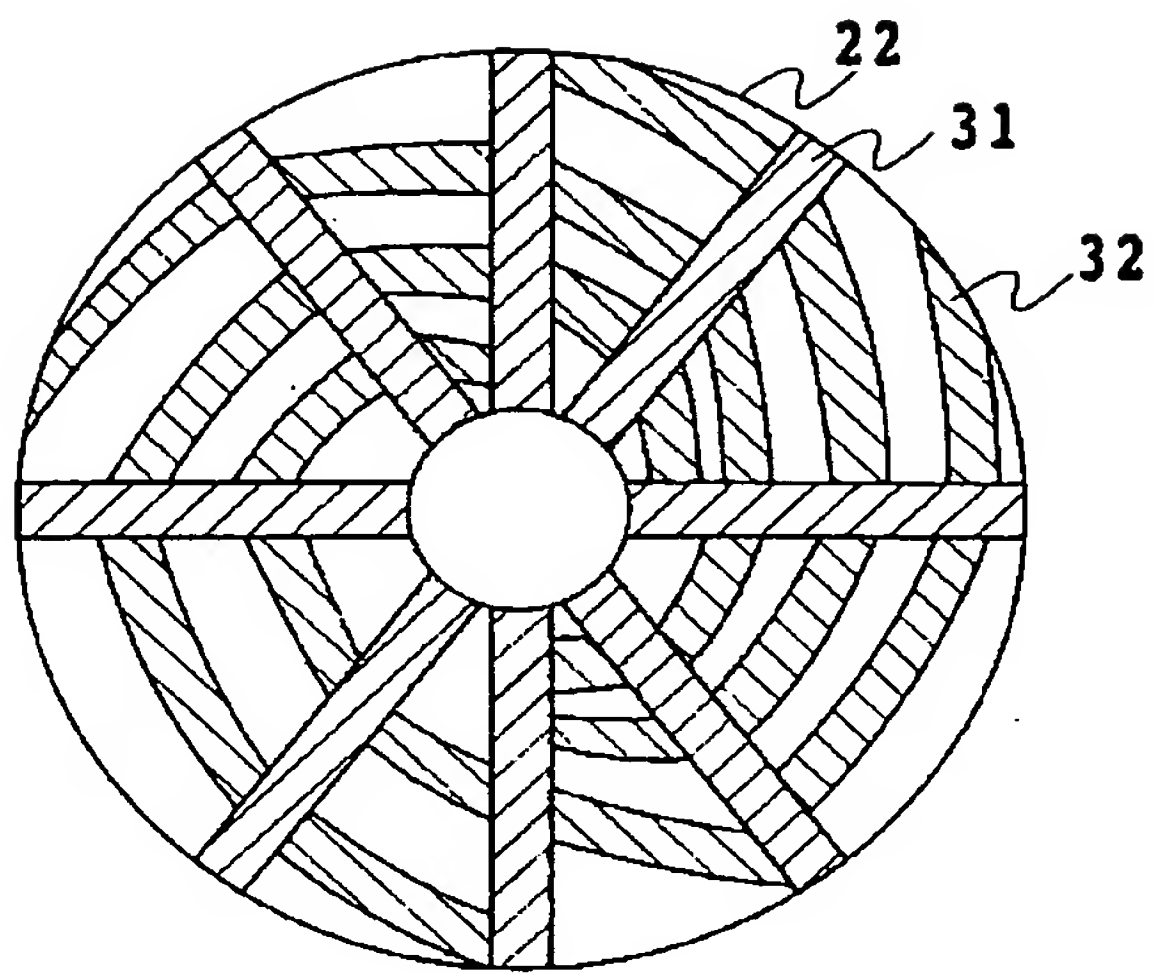


(a)

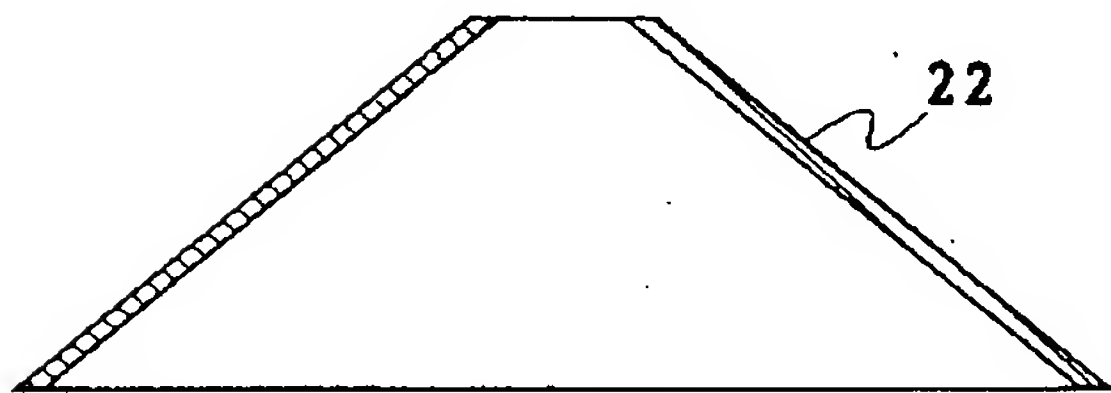


(b)

【 図 9 】



(a)



(b)

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 結晶組成を成長初期から成長後期まで均一にする。

【解決手段】 結晶成長のための固体原料を供給する原料供給装置 18 と、るつぼ 11 の上方に設置され、原料供給装置 18 から供給される固体原料 19 を溶解し、溶液原料 21 としてるつぼに落下させる反射板 20 とを備えた。反射板 20 は、るつぼからの輻射熱、炉内の熱対流により加熱されているので、反射板 20 を加熱するための熱源や装置を必要としない。

【選択図】 図 5

出願人履歴

0 0 0 0 0 4 2 2 6

19990715

住所変更

5 9 1 0 2 9 2 8 6

東京都千代田区大手町二丁目3番1号

日本電信電話株式会社